

# RESIN COMPOSITION FOR SHEET MOLD AND RESIN COATED SAND FOR SHELL MOLD

Patent number: JP10193033  
Publication date: 1998-07-28  
Inventor: HIROHASHI TOSHIO; MIYASHITA YUJI; TSUKAGOSHI  
KEIKO; MURAISHI CHIYO  
Applicant: GUN EI CHEM IND CO LTD  
Classification:  
- international: B22C1/22  
- european:  
Application number: JP19960357693 19961227  
Priority number(s):

Report a data error here

## Abstract of JP10193033

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a resin composition for shell mold improving a mold collapsibility after pouring molten metal, in a casting of a light alloy casting, such as aluminum casting using the shell mold.

**SOLUTION:** This resin composition for shell mold contains 1-30wt. parts of at least one kind selected among amino acid or amino alkali metal salt, alkali earth metal salt, hydrochloride and sulfate, further, alkyl-ester and its hydrochloride as a collapsing agent to 100 wt. parts phenol-formaldehyde base resin used to manufacture the easily collapsing mold for aluminum and light alloy casting.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Patent Abstracts of Japan

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-193033

(43)公開日 平成10年(1998)7月28日

(51)Int.Cl.<sup>4</sup>

B 2 2 C 1/22

識別記号

F I

B 2 2 C 1/22

D

B

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平8-357693

(22)出願日 平成8年(1996)12月27日

(71)出願人 000165000

群栄化学工業株式会社

群馬県高崎市宿大類町700番地

(72)発明者 広橋 利夫

群馬県高崎市宿大類町700番地 群栄化学  
工業株式会社内

(72)発明者 宮下 雄次

群馬県高崎市宿大類町700番地 群栄化学  
工業株式会社内

(72)発明者 塚越 恵子

群馬県高崎市宿大類町700番地 群栄化学  
工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 下山 富士男

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 シェルモールド用レジン組成物及びシェルモールド鋳型用レジンコーテッドサンド

(57)【要約】

【課題】本発明は、シェルモールド鋳型を用いたアルミニウムをはじめとする軽合金鋳物の鋳造において、注湯後の鋳型崩壊性を改善するシェルモールド用レジン組成物を提供する。

【解決手段】本発明のシェルモールド用レジン組成物は、アルミニウム及び軽合金鋳物用易崩壊性鋳型の製造に用いるフェノール/ホルムアルデヒド系レジン100重量部に対して、崩壊剤としてアミノ酸或いはアミノ酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、塩酸塩や硫酸塩、更にアルキルエステルや該アルキルエステルの塩酸塩の中から選ばれる少なくとも1種類を、1~30重量部含有することを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】アルミニウム及び軽合金鋳物用易崩壊性鋳型の製造に用いるフェノール/ホルムアルデヒド系レジン100重量部に対して、崩壊剤としてアミノ酸或いはアミノ酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、塩酸塩や硫酸塩、更にアルキルエステルや該アルキルエステルの塩酸塩の中から選ばれる少なくとも1種類を、1～30重量部含有することを特徴とするシェルモールド用レジン組成物。

【請求項2】120～180℃に加熱した耐火性骨材100重量部と、アルミニウム及び軽合金鋳物用易崩壊性鋳型の製造に用いるフェノール/ホルムアルデヒド系レジン100重量部に対して、崩壊剤としてアミノ酸或いはアミノ酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、塩酸塩や硫酸塩、更にアルキルエステルや該アルキルエステルの塩酸塩の中から選ばれる少なくとも1種類を、1～30重量部含有したレジン組成物を0.2～10重量部添加し、更に該レジン組成物100重量部に対して、ヘキサメチレンテトラミンを0～30重量部添加することを特徴とするシェルモールド鋳型用レジンコーテッドサンド。

【請求項3】前記崩壊剤を、粉末或いは水溶液として添加することを特徴とする請求項2記載のシェルモールド鋳型用レジンコーテッドサンド。

## 【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】本発明は、アルミニウムをはじめとする軽合金鋳物に用いられるシェルモールド鋳型において、注湯後の鋳型崩壊性を改善する組成物及びこれを含有するシェルモールド鋳型用レジンコーテッドサンドに関する。

【従来の技術】従来、アルミニウムをはじめとする注湯温度の低い軽合金鋳物をシェルモールド鋳型を用いて鋳造する際、特に中子において注湯後の型ばらし（砂落し）に多大な労力を要していた。形状の複雑な自動車部品の鋳物では、作業時間や作業工数の増加は生産性に反映し、ひいては生産コストに直結する大きな問題となっていた。そこで、注湯後の鋳型崩壊性を改善する方法として、注湯後の鋳型ごと400～500℃で一定時間加熱処理する方法や崩壊剤として鋳型粘結剤にハロゲン化合物のような熱分解促進剤や或いはリン化合物のような炭化促進剤を添加する方法、また更に特殊な耐火性骨材を使用する方法等が採られている。

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、鋳型を加熱処理する方法や特殊な耐火性骨材を使用する方法はエネルギーコストや原材料コストの負担が大きく、一般には崩壊剤を添加する方法が採られている。ここで、崩壊剤として使用される無機又は有機ハロゲン化合物やリン化合物、或いは過酸化物は、鋳型崩壊性に対する効果は大きい。しかし、鋳型造型時や注湯時の熱分解により生成する酸化性物質は、加熱金型や鋳造品そのものを腐食

させたり、刺激臭や有毒ガスで作業者に深刻な健康障害をもたらす恐れがあり、更に製造事業所外への環境配慮という点でも十分に安全な物質とは言えない。また比較的上述の影響が少ないとされるカルボン酸系アルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩、更にそのエステル類を崩壊剤とする方法は、鋳型崩壊性に及ぼす効果が小さく添加量が多くなるため鋳型強度の低下等レジンコーテッドサンドの特性を発揮できない欠点がある。本発明者らはこれらの問題点に鑑み、特に作業従事者や事業所外への環境に配慮したエコロジカルな鋳型粘結剤を研究した結果、古くから食品の呈味原料として使用されている物質の中にこれらの目的に合致する成分を見出した。即ち、本発明は、シェルモールド鋳型を用いたアルミニウムをはじめとする軽合金鋳物の鋳造において、注湯後の鋳型崩壊性を改善するシェルモールド用レジン組成物及びこれを含有するシェルモールド鋳型用レジンコーテッドサンドを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】請求項1記載の発明のシェルモールド用レジン組成物は、アルミニウム及び軽合金鋳物用易崩壊性鋳型の製造に用いるフェノール/ホルムアルデヒド系レジン100重量部に対して、崩壊剤としてアミノ酸或いはアミノ酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、塩酸塩や硫酸塩、更にアルキルエステルや該アルキルエステルの塩酸塩の中から選ばれる少なくとも1種類を、1～30重量部含有することを特徴とするものである。請求項2記載の発明のシェルモールド鋳型用レジンコーテッドサンドは、120～180℃に加熱した耐火性骨材100重量部と、アルミニウム及び軽合金鋳物用易崩壊性鋳型の製造に用いるフェノール/ホルムアルデヒド系レジン100重量部に対して、崩壊剤としてアミノ酸或いはアミノ酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、塩酸塩や硫酸塩、更にアルキルエステルや該アルキルエステルの塩酸塩の中から選ばれる少なくとも1種類を、1～30重量部含有したレジン組成物を0.2～10重量部添加し、更に該レジン組成物100重量部に対して、ヘキサメチレンテトラミンを0～30重量部添加することを特徴とするものである。請求項3記載の発明のシェルモールド鋳型用レジンコーテッドサンドは、請求項2記載における前記崩壊剤を、粉末或いは水溶液として添加することを特徴とするものである。以下、本発明について更に詳述する。軽合金鋳物の鋳造に用いるシェルモールド鋳型において、注湯後の鋳型崩壊性を改善する組成物としてアミノ酸或いはアミノ酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、塩酸塩や硫酸塩、更にアルキルエステルや該アルキルエステルの塩酸塩を用いる。具体的には、アミノ酸としてアスパラギン、アスパラギン酸、アラニン、アルギニン、イソロイシン、グリシン、グルタミン、グルタミン酸、シスチン、システイン、セリン、チロキシン、チロシン、トリプトファン、トレオニン、バリン、ヒスチジン、4-ヒ

ドロキシプロリン、 $\delta$ -ヒドロキシリジン、フェニアラニン、プロリン、メチオニン、リジン、ロイシンであり、そのアミノ酸のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩としてアスパラギン酸カリウム、アスパラギン酸ナトリウム、グルタミン酸ナトリウム、グルタミン酸カリウム等であり、塩酸塩や硫酸塩としてシステイン塩酸塩や塩酸アルギニン、塩酸グルタミン酸、塩酸リジン等であり、アルキルエステルとして該アミノ酸のエチルエステルやメチルエステル等であり、そしてそのアルキルエステルの塩酸塩などである。更に、グルタミン酸アルギニンやグルタミン酸リジン、グリシルグリシン等、またこのような組成物を主成分として含有する業務用又は家庭用化学調味料等も具体例として挙げられる。より好ましくは、工業的にも大量生産されているグルタミン酸ナトリウムが有用である。これらの物質は天然物由来であり、その安全性は極めて高く、金型腐食の問題やまた環境への影響もほとんどない。鑄型崩壊性を改善する組成物の添加量は、粘結剤として用いるフェノール/ホルムアルデヒド系レジン100重量部に対し1~30重量部である。より好ましくは、3~10重量部である。1重量部より少ない場合崩壊性改善効果が極めて小さく、30重量部より多い場合レジンへの分散性が悪くなるとともに鑄型強度を著しく低下させる。更にここで用いる鑄型崩壊性を改善する組成物は、前述したアミノ酸或いはアミノ酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、塩酸塩や硫酸塩、更にアルキルエステルや該アルキルエステルの塩酸塩の中から選ばれる少なくとも1種類、若しくは複数の組み合わせでもかまわない。また、ここで用いるフェノール/ホルムアルデヒド系レジンとしては、酸性触媒により得られるノボラックレジン、アルカリ性触媒により得られるレゾールレジン、又は両者を併用したもの、更に尿素、メラミン等を変性したフェノール/ホルムアルデヒドレジン等、特に限定するものではない。シェルモールド鑄型用レジンコーテッドサンドの製造の概要は、以下の通りである。なお、ここで使用されるフェノール/ホルムアルデヒド系レジンとしては、ノボラックレジンが一般的であり、この場合硬化剤としてヘキサメチレンテトラミンは必須物質である。このヘキサメチレンテトラミンは、水溶液として使用する。即ち、予め120~180℃に加熱した耐火性骨材例えばスピードミキサーに投入し、更に粘結剤となるフェノール/ホルムアルデヒド系レジンを入れて砂粒表面に溶解被覆する。次にヘキサメチレンテトラミン水溶液を投入する。混練砂は砂温が粘結剤の融着点まで低下するとドライな状態に変化する。この時点で更に滑剤を添加混合し、混練砂の砂温が70~80℃になったらミキサーから排砂してレジンコーテッドサンドを得る。本発明による鑄型崩壊性を改善する組成物を用いシェルモールド鑄型用レジンコーテッドサンドを製造する場合、フェノール/ホルムアルデヒド系レジンに予め添加する方法とレ

ジンコーテッドサンドの混練時に添加する方法がある。フェノール/ホルムアルデヒド系レジンに予め添加する方法としては、造粒成形時の熔融レジンに鑄型崩壊性を改善する組成物を粉末のまま混合分散させるのが最も簡便であり、このための装置としてはニーダ型混合機が適している。一方、レジンコーテッドサンドの混練時に添加する方法としては、粘結剤として用いるフェノール/ホルムアルデヒド系レジンの投入と同時にその前後、また水溶液として添加するヘキサメチレンテトラミンに混溶するか水溶液として用いる水の一部に単独溶解し投入する方法等がある。従って、鑄型崩壊性を改善する組成物をレジンコーテッドサンドの混練時に添加する場合、その形態は粉末或いは水溶液のどちらでも可能である。また特にノボラックレジンの場合、加熱した耐火性骨材100重量部に対してレジン0.2~10重量部及び該レジンに対してヘキサメチレンテトラミン0~30重量部添加することは周知の通りである。なお、これらの鑄型崩壊性を改善する組成物を含有するシェルモールド鑄型用レジンコーテッドサンドを製造するに際し、粘結剤として用いるフェノール/ホルムアルデヒド系レジンに対しシランカップリング剤として $\gamma$ -アミノプロピルアルコキシシラン（ $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン）、グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、エポキシシクロヘキシルシランやエチルトリメトキシシラン等を添加することや、またレジンコーテッドサンド製造時に混練砂に対し滑剤としてエチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、メチレンビスステアリン酸アミド、オキシステアリン酸アミド、ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミド、オレイン酸アミド、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛やカルバナワックス、パラフィンワックス等を添加することは、常法通りである。また、レジンコーテッドサンドを製造するに際し使用する耐火性骨材は、例えば珪砂、アルミナ砂、ジルコン砂、クロマイト砂、オリビン砂、ムライト砂やフライアッシュ等、鑄造型用として使用されるものであれば特に限定されるものではない。

【実施例】以下に本発明を実施例により更に詳細に示す。なお、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【実施例1】攪拌機、還流冷却管、温度計付きの四ツ口フラスコに、フェノール940.0重量部、37%ホルマリン567.6重量部、シュウ酸9.4重量部を精秤し、攪拌しながら徐々に昇温する。還流温度に達してから120分間反応させ、蒸留反応後更に真空下で脱水反応を行う。シランカップリング剤として $\gamma$ -アミノプロピルアルコキシシランをレジン100重量部に対し1重量部添加混合する。フラスコから排出後室温まで冷却し、ノボラック型フェノール/ホルムアルデヒドレジンを得た。次に、崩壊性組成物としてグルタミン酸ナトリウムをシランカップリング剤添加後、該ノボラックレジ

ン100重量部に対し3重量部を粉末のまま添加混合して、崩壊性組成物を含むノボラック型フェノール／ホルムアルデヒドレジンを得た。

〔実施例2〕崩壊性組成物としてグルタミン酸ナトリウムの添加量を5重量部とした以外は実施例1と同様な方法により、崩壊性組成物を含むノボラック型フェノール／ホルムアルデヒドレジンを得た。

〔実施例3〕崩壊性組成物としてグルタミン酸ナトリウムの添加量を7重量部とした以外は実施例1と同様な方法により、崩壊性組成物を含むノボラック型フェノール／ホルムアルデヒドレジンを得た。

〔実施例4〕崩壊性組成物としてグルタミン酸ナトリウムの添加量を5重量部とするが、後述するレジンコーテッドサンド製造時のレジン投入と同時に粉末のまま添加した。

〔実施例5〕崩壊性組成物としてグルタミン酸ナトリウムの添加量を5重量部とするが、後述するレジンコーテッドサンド製造時にヘキサメチレンテトラミン水溶液に混溶し添加した。

〔比較例〕攪拌機、還流冷却管、温度計付きの四ツ口フラスコに、フェノール940、0重量部、37%ホルマリン567、6重量部、シュウ酸9、4重量部を精秤し、攪拌しながら徐々に昇温する。還流温度に達してから120分間反応させ、蒸留反応後更に真空下で脱水反応を行う。シランカップリング剤としてγ-アミノプロピルアルコキシシランをレジン100重量部に対し1重量部添加混合する。フラスコから排出後室温まで冷却し、ノボラック型フェノール／ホルムアルデヒドレジンを得た。

〔レジンコーテッドサンドの製造〕比較例及び実施例1～5より得たノボラック型フェノール／ホルムアルデヒ

ドレジンを用い、レジンコーテッドサンドを製造する方法は以下に示す通りである。遠州鉄工製ホットコート用スピードミキサーを用い、予め150℃に加熱したフラタリーサンド100重量部に対し、レジン1、5重量部を添加した。1分間混練した後、15%ヘキサメチレンテトラミン水溶液20重量部を添加し更に混練した。混練している砂が湿態状態から乾態状態に変化したところで、滑剤としてステアリン酸カルシウムを砂に対して0、1重量部添加し、混合後排砂し、室温まで冷却してシェルモールド鋳型用レジンコーテッドサンドを製造した。

〔テストピースの作成〕鋳型崩壊性の評価は、上記で得たレジンコーテッドサンドを用いテストピースにより実施した。即ち10×10×60mmの加熱金型を用い、250℃、60秒焼成の条件で造型し、室温まで冷却したもの进行测试ピースとした。

〔崩壊性の評価〕以上のようにして得られたテストピースをアルミホイルで包み、500℃、400℃、及び300℃に加熱した電気炉を用い、各々一定時間加熱処理をする。処理後室温まで冷却したところでアルミホイルを剥し取り、そのテストピースの曲げ強度を測定した。加熱処理前の曲げ強度を初期強度とし、加熱処理後の曲げ強度を残留強度とした。また、強度残存率を下記数1式で求め、合わせて崩壊性の指標とした。

〔数1〕

$$\text{強度残存率 (\%)} = \frac{\text{残留強度}}{\text{初期強度}} \times 100$$

比較例及び実施例1～5の崩壊性評価の結果を表1に示す。

〔表1〕

## 崩壊性評価結果

			比較例	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
崩壊剤添加量			無	3 重量部	5 重量部	7 重量部	5 重量部	5 重量部
崩壊剤添加方法			—	レジンに 予め混合	レジンに 予め混合	レジンに 予め混合	レジン投入と同時	ヘキサミン 水溶液に 混溶
初期強度 MPa			4.9	4.8	4.7	4.7	4.1	4.8
残留強度 MPa	500℃	5分	4.4	3.6	3.3	3.1	3.5	3.2
		10分	3.9	0.7	0.3	0.1	0.6	0.1
		15分	3.4	0.2	0.1	0	0.2	0
	400℃	10分	4.7	3.8	3.5	3.3	3.8	3.4
		20分	4.3	1.2	0.9	0.7	1.1	0.8
		30分	3.9	0.7	0.5	0.2	0.5	0.3
	300℃	10分	4.8	4.5	4.2	4.0	4.0	4.0
		20分	4.7	4.1	3.8	3.5	3.8	3.6
		30分	4.4	2.9	2.4	2.1	3.1	2.0
強度残存率 %	500℃	5分	89.8	75.0	70.2	66.0	85.4	66.7
		10分	79.6	14.6	6.4	2.1	14.6	2.1
		15分	69.4	4.2	2.1	0	4.9	0
	400℃	10分	95.9	79.2	74.5	70.2	92.7	70.8
		20分	87.8	25.0	19.1	14.9	26.8	16.7
		30分	79.6	14.6	10.6	4.3	12.2	6.3
	300℃	10分	98.0	93.8	89.4	85.1	97.6	83.3
		20分	95.9	85.4	80.9	74.5	92.7	75.0
		30分	89.8	60.4	51.1	44.7	75.6	41.7
金型腐食の有無			無	無	無	無	無	無

表1で明らかなように、崩壊性組成物としてグルタミン酸ナトリウムの添加は、残留強度や強度残存率においてどの加熱処理条件下でも比較例に比べ有利であることが示されている。更に、これら試験に際しテストピース作成時における加熱金型の腐食は、目視観察では認められなかった。

【発明の効果】本発明によれば、シェルモールド鑄型を用いたアルミニウムをはじめとする軽合金鑄物の鑄造において、注湯後の鑄型崩壊性を改善するシェルモールド用レジン組成物及びこれを含有するシェルモールド鑄型\*

30\*用レジンコーテッドサンドを提供できる。即ち、アルミニウムをはじめとする軽合金鑄物の鑄造に用いるシェルモールド鑄型において、注湯後の鑄型崩壊性を改善する組成物としてアミノ酸或いはアミノ酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、塩酸塩や硫酸塩、更にアルキルエステルや該アルキルエステルの塩酸塩を用いる方法は、従来使用されていた崩壊剤に比べその安全性は極めて高く、金型腐食の問題やまた、環境への影響もほとんどない。

フロントページの続き

(72)発明者 村石 知与  
群馬県高崎市宿大類町700番地 群栄化学  
工業株式会社内